

Title	Occurrence and fate of N-nitrosamines and their formation potential in wastewater system and receiving rivers(Abstract_要旨)
Author(s)	Zhao, Bo
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2019-09-24
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k22057
Right	許諾条件により本文は2020-09-01に公開; 許諾条件により要旨は2019-12-24に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工 学）	氏名	趙 博（チョウ ハク）
論文題目	Occurrence and fate of <i>N</i> -nitrosamines and their formation potential in wastewater system and receiving rivers（下水道と放流先河川におけるニトロソアミン類とその生成能の存在実態）		
<p>本研究は、発がん性が疑われる <i>N</i>-ニトロソアミン類 (NAs) およびクロラミン消毒での生成原因物質について、下水道やその放流先河川での存在実態と挙動を研究したものであって、7 章から成っている。</p> <p>第 1 章は序論であり、本研究の位置づけ、研究目的と本論文の構成について述べている。</p> <p>第 2 章は、本研究の背景を詳細に示すとともに、先行研究と比較することで本研究の新規性と有用性を示している。下水道は NAs とその生成能の主な排出源で、水道水源に影響を及ぼすとする報告が多く出されているが、NAs 生成能の原因物質は明らかでない場合が多く、生成能としての評価が必要である。下水道での NAs とその生成能の研究の多くは、処理や消毒での研究が多く、下水処理場に流入する前の挙動に関する研究はほとんどない。また下水処理場から放流された NAs とその生成能は水環境で低減すると考えられているが、その影響因子は十分研究されていないことが明らかになった。また、下水道やその放流先水域での NAs やその生成能に関する日間変動や季節変動に関する研究も行われていないことが明らかになった。</p> <p>第 3 章は、桂川・淀川水系の中流域にある 5 つの下水処理場の放流水と河川および支川 12 地点において、NAs やアルデヒド類 (ADHs) およびクロラミン消毒による NAs の生成能 (FP_{NH2C1}) についての季節や昼夜の変動特性を 2014 年 10 月から 2018 年 2 月まで実態調査している。その結果、この流域の下水処理場放流水や河川では、NAs の中では <i>N</i>-ニトロソジメチルアミン (NDMA)、<i>N</i>-ニトロソモルホリン (NMOR) が、ADHs の中ではホルムアルデヒド (FAH) が比較的高濃度かつ高頻度で検出された。また、対象流域の下水処理場の中で最も大きな下水処理場が、NDMA、NMOR および NDMA の FP_{NH2C1} について、淀川中流域での主な排出源であることが明らかとなった。NDMA については、夏季の昼間と夜間に放流水中の濃度が高いが、放流先河川の濃度は冬の夜間の濃度が夏よりも高いことが分かった。このことから、放流先河川では NDMA は河川水量による希釈と流下過程での低減作用が濃度変動を及ぼす大きな因子であることが示唆された。一方、NMOR については、放流水中濃度は冬季の昼間と夜間に高く、特に最も大きな下水処理場ではその傾向が顕著であった。NMOR の放流先河川水中濃度は、冬季の夜間が最も高くなることが明らかになった。この結果、NMOR は、下水処理場からの放流負荷量が冬季に高くなることが示唆された。また放流水の NDMA の FP_{NH2C1} は年間を通して安定した濃度であったが、NMOR の FP_{NH2C1} は、放流水や放流先河川から検出されることはなかった。FAH は放流水の濃度は冬季に高いが、日間変動はないことが明らかになった。</p> <p>第 4 章は、調査流域での放流負荷量が最も大きい下水処理場で、NDMA、NMOR、およびそれらの FP_{NH2C1} の生物処理と塩素消毒での挙動を現地調査と生物処理実験で把握している。NDMA は、この下水処理場では流入下水には含まれないが、塩素消毒により生成することが認められた。また現地調</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	趙 博（チョウ ハク）
<p>査から NDMA は生物処理過程での濃度増加が示唆されたが、生物処理実験では NDMA の生成は認められなかった。一方、下水処理場では、NMOR は生物処理、塩素消毒ともに変化しないことが現地調査と室内実験から明らかとなった。また現地調査結果からは、下水処理水放流後の流下過程でも NMOR はほとんど減少しなかった。このことから NMOR は主に流入下水に由来しており、下水処理過程ではほとんど除去されないことが実験的にも確認された。</p> <p>第 5 章は、環境汚染物質排出・移動登録制度での下水道への排出化学物質リストとそれらのクロラミン消毒でのモル収率の情報から、NDMA と NMOR の FP_{NH_2Cl} の主な候補物質を検討している。その結果、<i>N,N</i>-ジメチルホルムアミド(DMF) とモルホリン(MOR)が、NDMA と NMOR の FP_{NH_2Cl} としてそれぞれ重要であると推察された。調査流域での放流負荷量が最も大きい下水処理場での現地調査から流入下水の DMF は下水処理場の生物処理でほぼ除去されるが、DMF に由来する物質から消毒過程で DMF そのものが新たに生成し、放流水や放流先河川での NDMA の FP_{NH_2Cl} 生成能となることが示唆された。一方、室内実験結果から NMOR は MOR からクロラミン消毒で生成することが分かったが、現地調査での下水処理水の MOR 濃度とクロラミン消毒でのモル生成率からだけでは、放流水の NMOR 濃度は説明できず、下水処理場に流入する前の段階で、下水に含まれる MOR から NMOR が生成していることが示唆された。MOR は亜硝酸と FAH の触媒作用でニトロソ化することが報告されているが、実下水中でも MOR から NMOR が生成することが実験的に再現された。下水には MOR、FAH と亜硝酸が存在することから、NMOR は下水道に MOR を排出する排出源か、下水管の流下過程で MOR から NMOR が生成していることが示唆された。</p> <p>第 6 章は、上流域の下水処理場から流下時間が短い下流域で取水している水道事業体が、本研究で対象とした消毒副生物の影響を受けにくい監視の在り方を議論している。数理モデルを用いて放流先河川での NDMA と FAH の挙動に及ぼす日照と水温の影響を検討した結果、モデルの予測結果で実測されたそれらの挙動が説明できることを明らかにした。調査対象とした淀川水系中流域で実測した NDMA、NDMA の FP_{NH_2Cl}、FAH の上流域からの流入負荷量、下水処理場からの排出量、淀川調査区域最下流点での通過負荷量を比較した結果、NDMA、FAH や NDMA の FP_{NH_2Cl} の下流への流達率は、冬季の低水温、低日射量の時期に大きくなる傾向にあることが分かった。また、現地調査した桂川の NMOR の通過負荷量と、調査最下流地点での通過負荷量を比較した結果、冬季の夜間に流達率が高いことが分かったため、NMOR の光分解実験を行った結果、NMOR は光分解を強く受けることが確認された。このことから、冬季の夜間や曇天時、流量や濁質が多い場合には下流の水道水源での NAs のモニタリングが重要であるとしている。</p> <p>第 7 章は、本研究の結論である。</p>			

氏 名

趙 博 (チョウ ハク)

(論文審査の結果の要旨)

世界の流域の多くでは、上流の都市から排出される下水処理水が河川に放流され、下流で取水され、水道水として供給される。我が国においては、淀川水系がその典型である。本研究は、発がん性が疑われる *N*-ニトロソアミン類 (NAs) およびクロラミン消毒での生成原因物質、アルデヒド類 (ADHs) について、下水道やその放流先河川での存在実態と挙動を研究したものであり、得られた成果は以下のとおりである。

1) 桂川・淀川水系の中流域にある5つの下水処理場の放流水と放流先河川における NAs およびクロラミン消毒による生成能 (FP_{NH_2Cl}) について、季節や日間の変動特性を詳細に実態調査した結果、この流域の下水処理場放流水や河川では、NAs の中では *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA)、*N*-ニトロソモルホリン (NMOR) が、また ADHs の中ではホルムアルデヒド (FAH) が比較的高濃度・高頻度で存在することが明らかとなった。NDMA については夏季に放流水、冬季に河川水中の濃度が高いが、NMOR については冬季に放流水と河川水中の濃度が高くなることを明らかにした。

2) 調査流域での放流負荷が大きい下水処理場で NDMA、NMOR、それらの FP_{NH_2Cl} の生物処理と塩素消毒での挙動を現地調査と生物処理実験で把握した。NDMA は、この下水処理場の流入下水には含まれず、塩素消毒により生成したが、NMOR は下水処理場の生物処理、塩素消毒ともに変化せず、主に流入下水に由来することが明らかになった。

3) 環境汚染物質排出・移動登録制度での下水道への排出化学物質リストとそれらのモル収率から、NDMA と NMOR の FP_{NH_2Cl} の原因物質として *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とモルホリン (MOR) が重要であると推定された。

4) 調査した下水処理場では、NDMA は流入下水には検出されないが、塩素消毒により生成することが認められた。DMF は生物処理でほとんど除去されるが、DMF に由来する物質が塩素消毒で NDMA を生成することが示唆されたため、放流水と河川でも NDMA の FP_{NH_2Cl} の原因物質として重要であることを明らかにした。

5) 下水処理場に流入する前の段階で、下水に含まれる MOR から NMOR が生成していることが示唆された。下水に存在する MOR は亜硝酸と FAH の触媒作用でニトロソ化することを実験的に再現できたことから、NMOR は下水道に MOR を排出する排出源か、下水管の流下過程で MOR から生成している可能性があることを明らかにした。

6) 光分解と生分解実験に基づいた NDMA と FAH の河川流下の数理モデルから放流先の都市河川での NDMA と FAH の日間変動を予測した結果、NDMA と FAH の減衰の特徴が再現された。また調査対象とした淀川水系中流域で実測した NDMA、NDMA の FP_{NH_2Cl} 、FAH、NMOR の流達率も冬季、に高いことが分かった。これらのことから、冬季、特に夜間や曇天時、流量や濁質が多い場合には下流の水道水源での NAs のモニタリングが重要であることを明らかにした。

本論文は、水道水源として重要な桂川・淀川中流域での下水処理場、河川での NAs、その FP_{NH_2Cl} 、ADHs の存在実態の季節や日間変動を把握するとともに、その生成原因の推定と監視方法についての研究を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年 8 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

[要旨公開可能日：2019年12月24日以降](#)